

Síntese de (Z)-sililenoínos: estudo comparativo entre as reações de acoplamento cruzado tipo Negishi e Sonogashira.

Adriano C. M. Baroni^{1*} (PQ), Luiz H. Viana (PQ)¹, Cristiane Y. Kawasoko (PG)¹, Carlos Nazário (PG)¹, Dayane V. O. Garcia (IC)¹, Sandro Luiz Barbosa (PQ)², Gabriela Ramos Hurtado (PQ)².

¹ Dep. Farmácia Bioquímica e Dep. Química - Universidade Federal de Mato Grosso do Sul - Campo Grande/MS - Brasil

² Universidade Federal do Vale do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, MG, Brazil.

Palavras Chave: (E)-telurosililcetenoacetals, (Z)-sililenoínos, acoplamento Sonogashira e Negishi.

Introdução

Os teluretos vinílicos destacam-se como intermediários de reações já que o grupamento organotelúrio pode ser removido seletivamente através das reações de acoplamento. Dentre as várias reações de acoplamento cruzado, temos a reação do tipo Sonogashira que utiliza acetilenos como substratos da reação.¹ Já nas reações do tipo Negishi, os substratos utilizados são reagentes alquilzinco, alquenilzinco ou alquilzinco.² Nesta comunicação, apresentamos os resultados de um estudo comparativo entre as reações de acoplamento catalisadas por paládio do tipo Negishi e Sonogashira na síntese de (Z)-sililenoínos derivados dos (E)-telurosililcetenoacetals sintetizados pelo nosso grupo recentemente.³

Resultados e Discussão

Inicialmente estudamos a reatividade do (E)-1-trimetilsilil-1-butilteluro-2-octeno com heptino diante das reações de acoplamento tipo Negishi (Tabela 1).

Tabela 1. Condições empregadas no acoplamento tipo Negishi.

Linha	Condição ^a	Tempo (h)	Proporção MP:Produto ^b
1	Pd(PPh ₃) ₄ (10 mol %)	18	3:1
2 ^c	Pd(PPh ₃) ₄ 10 mol%	5	3:1
3	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ (20 mol%)	48	1:2
4	PdCl ₂ (20 mol%) /1 equiv. CuI	48	Somente MP
5	PdCl ₂ /CuI (20 mol%)	96	Somente ^d produto.

^a O solvente utilizado foi THF e heptinilzinco (4 equiv.).

^b Proporção MP/Produto detectada pelo RMN ¹H (300 MHz).

^c Reação realizada sob refluxo,

^d Rendimento de 78% após purificação em coluna cromatográfica.

Os mesmos substratos também foram submetidos a reação de acoplamento tipo Sonogashira (Tabela 2). Optamos pela reação de acoplamento tipo Sonogashira para a síntese dos (Z)-sililenoínos **2** derivados dos (E)-telurosililcetenoacetals **1**, tendo em vista que a reação ocorreu em um tempo menor, quando comparada a reação tipo Negishi (Tabela 3).

Tabela 2. Condições empregadas no acoplamento tipo Sonogashira.

Linha	Condição ^a	Tempo (h)	Proporção MP:Produto ^b
1	PdCl ₂ /CuI (20 mol%)	48	Somente produto
2	NiCl ₂ /CuI (20 mol%)	48	Somente MP
3	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ /CuI (30% mol)	58	1:6
4	PdCl ₂ /AgI (20 mol%)	96	Somente produto

^a As reações foram realizadas utilizando metanol como solvente e heptino (2,0 equiv.) e trietilamina à temperatura ambiente.

^b A proporção MP/Produto foi detectada por RMN ¹H (300 MHz).

Tabela 3. (Z)-sililenoínos obtidos.

Linha	R ¹	R ²	Tempo (h)	Rendimento (%)
1	C ₆ H ₁₃	C ₅ H ₁₁	48	80
2	C ₆ H ₁₃	C(CH ₃) ₂ OH	55	75%
3	C ₆ H ₅	C ₅ H ₁₁	28	77%

Conclusões

Apesar dos rendimentos de reação terem sido similares quando comparamos as reações de acoplamento cruzado tipo Negishi e Sonogashira, os (E)-telurosililcetenoacetals demonstraram maior reatividade frente as reações de acoplamento tipo Sonogashira, com tempos reacionais menores, sendo portanto, a reação mais apropriada para a síntese de (Z)-sililenoínos. Estudos estão sendo realizados pelo nosso grupo na tentativa de otimização do processo reacional.

Agradecimentos

FUNDECT-MS, PROPP-UFMS, CNPQ, CAPES.

¹ Zeni, G.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4619.

² Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B.; Marino, J. P. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 437.

³ a) Anais da 28ª Reunião Anual da SBQ **2004**, QO 179, b) 11th Brazilian Meeting on Organic Synthesis (BMOS) **2005**, PS 243.